

PIGMENT FOR FILTER AND PATTERN FORMATION USING THE SAME, AND COLOR CATHODE RAY TUBE

Publication Number: 2000-351932 (JP 2000351932 A) , December 19, 2000

Inventors:

- MAEKAWA TAKESHI
- HOSHIZAKI JUNICHIRO
- UCHIKAWA HIDEFUSA

Applicants

- MITSUBISHI ELECTRIC CORP

Application Number: 11-166858 (JP 99166858) , June 14, 1999

International Class:

- C09D-017/00
- G02B-005/20
- H01J-009/227
- H01J-029/89

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for pattern formation capable of affording in high accuracy, well-balanced filter patterns and fluophor patterns, and capable of improving the yielding percentage and/or lowering the cost. **SOLUTION:** This method for pattern formation comprises the steps of forming a film of a fluophor composition on a film of a resin composition for filters, exposing the film side of the resin composition to light using an exposure mask followed by carrying out a development operation, and thereby simultaneously forming a filter pattern and a fluophor pattern. The resin composition for filters is such one as to be produced by dispersing a pigment for filters in a sensitizing solution (PVA + aqueous ammonium dichromate solution), and the pigment for filters is such one as to have a reflectance for the wavelength in the ultraviolet rays of $\geq 50\%$. **COPYRIGHT:** (C)2000,JPO

JAPIO

© 2005 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.

Dialog® File Number 347 Accession Number 6766059

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-351932

(P2000-351932A)

(43) 公開日 平成12年12月19日 (2000. 12. 19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 D 17/00		C 0 9 D 17/00	2 H 0 4 8
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20	1 0 1 4 J 0 3 7
H 0 1 J 9/227		H 0 1 J 9/227	D 5 C 0 2 8
			C 5 C 0 3 2
29/89		29/89	
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-166858

(22) 出願日 平成11年6月14日 (1999. 6. 14)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 前川 武之

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72) 発明者 星崎 潤一郎

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(74) 代理人 100102439

弁理士 宮田 金雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フィルタ用顔料およびこれを用いたパターン形成方法、並びにカラー陰極線管

(57) 【要約】

【課題】 健全なフィルタパターンと蛍光体パターンが高精度に得られ、歩留まり向上や低コスト化が可能なパターン形成方法を得る。

【解決手段】 フィルタ用樹脂組成物の膜に蛍光体組成物の膜を形成し、露光マスクを用いてフィルタ用樹脂組成物の膜側から露光し現像して、フィルタパターンと蛍光体パターンを同時に形成する。フィルタ用樹脂組成物は、感光液 (PVA + 重クロム酸アンモニウム水溶液) にフィルタ用顔料を分散したもので、フィルタ用顔料は、上記紫外線の波長における反射率が50%以上のものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂成分と紫外線に感応して上記樹脂成分の重合を開始する感応成分とを含有した感光液に分散される顔料であって、上記紫外線の波長における反射率が50%以上であるフィルタ用顔料。

【請求項2】 紫外線の波長が365nmであることを特徴とする請求項1に記載のフィルタ用顔料。

【請求項3】 平均粒径が1μm以下であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のフィルタ用顔料。

【請求項4】 樹脂成分と紫外線に感応して上記樹脂成分の重合を開始する感応成分とを含有した感光液に請求項1ないし請求項3のいずれかに記載のフィルタ用顔料を分散してなるフィルタ用樹脂組成物の膜を、露光マスクを用いて紫外線露光し現像して、フィルタパターンを形成するパターン形成方法。

【請求項5】 フィルタ用樹脂組成物の膜に、感光液に蛍光体を分散してなる蛍光体組成物の膜を形成し、フィルタ用樹脂組成物の膜側から露光マスクを用いて紫外線を露光し現像して、フィルタパターンと蛍光体パターンを同時に形成する請求項4に記載のパターン形成方法。

【請求項6】 請求項4または請求項5に記載のパターン形成方法により、フィルタパターンを介して蛍光体パターンを、フェイスプレート内面に設けてなるカラー陰極線管。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えばテレビ受像器やディスプレイ用途のカラー陰極線管に用いられるフィルタ用顔料およびこれを用いたパターン形成方法並びにこれを用いたカラー陰極線管に関するものである。

【0002】

【従来の技術】カラー陰極線管の表示性能は輝度、解像度およびコントラストなどの要素で示され、これらの特性向上のためにさまざまな改良が加えられてきた。具体的には、輝度特性向上のために、蛍光体の各種改良やコントラスト向上のためのブラックマトリックスの採用などが例として挙げられる。

【0003】さて、これら表示性能のひとつであるコントラストを向上させるためには、カラー陰極線管の外光反射、つまり太陽光や室内灯などの外光が陰極線管のフェイスプレートで反射して生じる光を抑えることが有効である。外光反射にはフェイスプレートの外表面での反射する光に加えて、フェイスプレートを透過した光が蛍光体層で反射され再び透過してくるものもある。

【0004】前述したフェイスプレート外表面での反射を抑えるために、例えば、特開昭63-71801号公報ではフェイスガラス側から連続的に屈折率が減少する反射防止膜を形成することが提案されている。また、特開平1-154444号公報では高屈折率材料と低屈折

率材料を積層した2層反射防止膜が提案されている。しかし、このような方法ではフェイスプレート外表面での反射を少なくすることはできるが、後述したフェイスプレートを透過した光の反射を抑える効果はない。

【0005】そこで、フェイスプレートを透過して蛍光面で反射される光を弱める方法として、フェイスプレートの透過率を下げるか、蛍光体層の反射率を低くする、という2つの方法がある。1つめの方法はフェイスプレートの透過率を下げた製品に実際に広く適用されており、現在では平均透過率が約55%のティントまたは平均透過率が50%以下のダークティントと呼ばれるガラス生地が用いられている。

【0006】さて、2つめの蛍光体層の反射率を下げる方法としては、刊行物（蛍光体ハンドブックP. 257, 蛍光体同学会編、オーム社（株）、1987年）に記載されているように、顔料付き蛍光体が広く用いられている。これは青色および赤色蛍光体の粉末粒子表面にそれぞれの色の発光波長以外の領域に選択吸収特性をもつ微粒子の無機顔料を付着させたものである。この顔料付き蛍光体を用いることで、各色の発光以外の波長の光を吸収して外光の反射を抑えることができる。なお、緑色蛍光体は粉体反射色が黄緑色であり、蛍光体自身が発光波長以外の光をある程度吸収するため顔料は使われていない。

【0007】図2は上記従来のカラー陰極線管の蛍光面の構成を示す説明図である。図において、1はフェイスプレート、2はブラックマトリックス、3r、3g、3bはそれぞれストライプまたはドット状に形成された赤、緑および青色蛍光体層、5はメタルバックである。このように構成されたものにおいて、上記のように、低透過率のガラス1（ダークティントあるいはティント）と顔料付き蛍光体層3r、3g、3bを組み合わせると輝度とコントラストが決定される。

【0008】しかし、顔料付き蛍光体を用いた蛍光体層では、外光の吸収に有効に作用する顔料はフェイスプレート1側に近い位置にあるものだけで、それ以外の部分に存在する顔料、例えば蛍光体のメタルバック5側やフェイスプレート1から遠く離れた位置の蛍光体粒子に付着した顔料は外光の吸収に寄与しない。また、顔料は蛍光体の発光に対して完全に透明ではなく、ある程度発光が吸収されてしまうことを避けることができない。そのため、外光反射の低減に寄与しない顔料は輝度低下を招くという問題がある。

【0009】近年、これらの問題を解決する方法として、特開平1-7457号公報や特開平5-275006号公報などに蛍光体層とフェイスプレートの間に超微粒子無機顔料でカラーフィルタを形成し、高透過率のガラスと組み合わせることでコントラストを低下させることなく輝度を向上させる技術が報告されている。図3

は、上記従来のRGBフィルタ付きカラー陰極線管の蛍

光面の構成を示す説明図である。図において、4 r、4 g、4 bはそれぞれ赤色、緑色および青色顔料フィルタ層である。各蛍光体層3 r、3 g、3 bおよび各顔料フィルタ層4 r、4 g、4 bはそれぞれストライプまたはドット状に形成されている。各色蛍光体層3 r、3 g、3 bで発光した光はそれぞれのフィルタ層4 r、4 g、4 bを透過して表示画像を形成する。それぞれのフィルタ層4 r、4 g、4 bの透過率は、それぞれの発光色に対応した波長領域で高く、それ以外の波長領域で低くなるように設定されている。

【0010】このように形成された蛍光面では、フェイスプレート1を透過して入射してくる外光は主にフィルタ層4 r、4 g、4 bで吸収される。一方、蛍光体層3 r、3 g、3 bからの発光はフィルタ層4 r、4 g、4 bを透過するがそのときの減衰は少ない。このように、フィルタ層4 r、4 g、4 bで外光を吸収するため、上記図2に示すものより、高い透過率を有するフェイスプレート1を用いることができる。

【0011】上記フィルタ層4 r、4 g、4 bは、各蛍光体の発光に好適な透過特性をもつフィルタ層を各蛍光体層とフェイスプレート1の間にそれぞれバタニングすることにより設けることができる。つまり、赤色蛍光体の位置する部分には赤色フィルタ、緑色蛍光体には緑色フィルタ、青色蛍光体の部分には青色フィルタを形成したり、波長領域フェイスプレート全面に各蛍光体に共通して好適な透過特性をもつフィルタを形成する（特開平7-240156号公報）方法がある。さらには、ある特定の蛍光体パターンにフィルタのパターンを形成する、例えば、三色蛍光体パターンのうち、赤色蛍光体と青色蛍光体の位置するパターン上にフィルタパターンを形成するものや、青色蛍光体パターン上のみフィルタをバタニングするものなど様々である。しかし、どの場合にも陰極線管内部の電子線衝撃や高真空環境、陰極線管作製時の加熱工程に対して安定な無機顔料が用いられる。

【0012】フィルタ層に用いる顔料としては、各色蛍光体に対応して、例えば、赤色に Fe_2O_3 、青色に $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、緑色に $\text{TiO}_2 \cdot \text{CoO} \cdot \text{NiO} \cdot \text{ZnO}$ あるいは $\text{CoO} \cdot \text{CrO}_2 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ などの顔料が、刊行物（SID 95 DIGEST, P. 25~27 (1995)）で提案されている。また、前出の各色蛍光体に共通して好適な透過特性をもつフィルタ層に用いる顔料として、特開昭63-48385号公報では、赤色および青色蛍光体層に対応して淡口コバルトバイオレットまたはマンガンバイオレット顔料でフィルタ層を形成したものが開示されている。

【0013】上記各色顔料を用いて、蛍光体パターンにそれぞれ対応したフィルタパターンを設けるためには、ブラックマトリックスを形成した後に、感光液（例えば、PVAと水銀i線に感応してPVAの重合を開始す

る重クロム酸アンモニウムと水溶液）に顔料を分散したフィルタ用樹脂組成物（顔料スラリー）の塗布・乾燥工程、さらにはシャドウマスクを露光マスクとした水銀i線（365nm）による露光と余分な部分に付着した顔料スラリーを除去する現像工程を追加する必要がある。このプロセスは、その後工程である蛍光体パターンの形成プロセスと基本的に同じであり、最も多い場合には蛍光体パターン形成とフィルタパターン形成のために合計6回の露光・現像工程が必要となる。

10 【0014】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記フィルタパターン形成の工程において、フィルタパターンの形成精度が悪く、ひどい場合にはパターン形成ができないといった問題が生じている。今後、陰極線管の高精細化が一層求められ、パターン幅を細く形成することが必須となりつつある現状で、このフィルタパターンの形成精度の悪さは致命的な障害となる。

20 【0015】通常、蛍光体パターンのバタニング性の改善は露光条件や蛍光体スラリー組成などをコントロールして行われるが、フィルタパターン形成の場合にはこれらのプロセス条件の最適化による改善はあまり期待できない。つまり、上記問題の原因が、前出の各種プロセス条件に起因しているのではなく、本質的に、無機顔料が水銀のi線に対して高い吸収率をもっていることに起因しているからである。つまり、前述の例に挙げたようなフィルタ用顔料、例えば、 $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 顔料はバタニング露光に用いる水銀のi線に対して高い吸収率を持つため、露光のために照射した水銀のi線はフィルタ用顔料に吸収されてしまい、肝心の樹脂成分の重合には関与できず、その結果、フィルタパターンは十分に重合反応が進まず、パターンの形成精度の悪いフィルタが形成することになる。

30 【0016】さらに、フィルタおよび蛍光体パターンを形成するには上記のように、多数回の露光・現像工程をさらに繰り返すことが必要となり、設備投資と歩留まり低下により製造コストが大幅に上昇するという問題もある。

40 【0017】本発明は、かかる課題を解決するためになされたものであり、感光液中の感応成分が感応する紫外線の吸収が少ないフィルタ用顔料を得ること、および健全なフィルタパターンが得られ、精度の向上したフィルタパターンと蛍光体パターンの形成が同時に行え、歩留まり向上や低コスト化にも寄与することができるパターン形成方法を得ること、並びに表示性能に優れたカラー陰極線管を得ることを目的とするものである。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明に係る第1のフィルタ用顔料は、樹脂成分と紫外線に感応して上記樹脂成分の重合を開始する感応成分とを含有した感光液に分散される顔料であって、上記紫外線の波長における反射率

が50%以上のものである。

【0019】本発明に係る第2のフィルタ用顔料は、上記第1のフィルタ用顔料において、紫外線の波長が365nmのものである。

【0020】本発明に係る第3のフィルタ用顔料は、上記第1または第2のフィルタ用顔料が、平均粒径が1μm以下のものである。

【0021】本発明に係る第1のパターン形成方法は、樹脂成分と紫外線に感応して上記樹脂成分の重合を開始する感応成分とを含有した感光液に上記第1ないし第3のいずれかのフィルタ用顔料を分散してなるフィルタ用樹脂組成物の膜を、露光マスクを用いて紫外線露光し現像して、フィルタパターンを形成する方法である。

【0022】本発明に係る第2のパターン形成方法は、上記第1のパターン形成方法において、フィルタ用樹脂組成物の膜に、感光液に蛍光体を分散してなる蛍光体組成物の膜を形成し、フィルタ用樹脂組成物の膜側から露光マスクを用いて紫外線を露光し現像して、フィルタパターンと蛍光体パターンを同時に形成する方法である。

【0023】本発明に係る第1のカラー陰極線管は、上記第1または第2のパターン形成方法により、フィルタパターンを介して蛍光体パターンを、フェイスプレート内面に設けてなるものである。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明の第1の実施の形態のフィルタ用顔料は、樹脂成分と紫外線に感応して上記樹脂成分*

*分の重合を開始する感応成分とを含有した感光液に分散して用いるもので、上記紫外線の波長における反射率が50%以上のものである。上記感光液としては、例えばポリビニルアルコールと、重クロム酸アンモニウム、重クロム酸カリウムもしくは重クロム酸ナトリウム等の感光剤とを含む水溶液であり、紫外線により感光剤がポリビニルアルコールの重合を開始する。

【0025】紫外線露光時に顔料に吸収される紫外光の量（顔料により反射される紫外光の量）と、上記顔料を上記感光液に分散させたフィルタ用樹脂組成物を用いて形成したパターンの健全性との関係を調べた。つまり、顔料がどの程度の365nm紫外光に対する反射率を有しておれば、健全なパターンが得られるかを検討した。

【0026】顔料としてはフィルタ用顔料として一般的な超微粒子アルミン酸コバルト（東洋顔料（株）製）を用い、上記顔料の反射率を調整するために365nmで高い反射率を有する二酸化チタン（石原産業（株）製）と上記アルミン酸コバルトを種々の重量比で混合し、これをインク化して上記感光液に分散し、フィルタ用樹脂組成物とした。次に、スピンコート法にて0.5μmの膜厚のフィルタ用樹脂組成物の膜を形成し、365nmの光を露光し現像してパターンを形成した。その後、目視により、パターンの形成精度を調べてパターン健全性を判定した。下記表1に結果を示す。

【0027】

【表1】

アルミン酸コバルト (wt%)	酸化チタン (wt%)	反射率(365nm) (%)	健全性
100	0	45	×
90	10	49	△
80	20	56	○
70	30	63	○

【0028】表1に示すように、健全なフィルタパターンを得るためには顔料の反射率が高い方が良く、特に50%以上であると、フィルタ用樹脂組成物の樹脂成分の重合を妨げない吸収特性（反射特性）を有することがわかる。

【0029】つまり、これまでフィルタに好適であると報告されている無機顔料は数多くあるが、どれも表示性能（輝度、解像度、コントラスト）向上に基づいた可視光域での透過スペクトルを考慮して報告されており、実際のパターンニング条件との整合性は必ずしもとれていなかった。

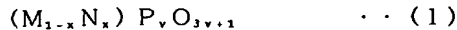
【0030】すなわち、一般にフィルタ用として用いられる顔料の粉体反射色は、透過させようとする発光色に一致することが多いが、必ずしも、両者が一致するとは限らない。これは、顔料の粉体反射色は全可視波長光線に対する反射スペクトルで規定されるのに対し、同じ顔料をフィルタとして用いた場合、そのフィルタの透過スペクトルは顔料自身の反射スペクトルと類似しているも

の、必ずしも一致しないからである。

【0031】例えば、前出の青色顔料として知られている $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ はフィルタにした場合、粉体反射色から予想されるように青色蛍光体発光の波長領域で高い透過率を示すが、赤色蛍光体発光の波長領域でもかなり高い透過率を示す。つまり、このフィルタは青色蛍光体パターンの同じ位置に設置するだけでなく、赤色蛍光体パターンの位置に設置しても、フィルタ効果を得ることができるのである。

【0032】そこで、発明者らは上記のように、顔料の紫外域における吸収特性とパターンニング性との関係について検討し、例えば365nmの水銀i線を利用してパターンニングを行う際、365nmでの無機顔料の反射率が50%以上であると健全なフィルタパターンを得ることができることを見いだした。

【0033】さらに、上記紫外域における吸収特性を満足し、かつ、可視光領域でも十分なフィルタ特性を満たすような無機顔料として、下記一般式（1）



(式中、MはCo、Ni、FeおよびMnの少なくとも1種、NはLi、Na、K、RbおよびCsの少なくとも1種、 $0 \leq x < 1$ 、 $1 \leq y$)で示される顔料が有効であることを見いだした。上記顔料は、通常のフィルタ用顔料の多くが酸化物顔料であるのに対し、本発明の無機顔料はリン酸基をもつ顔料であるため、紫外光領域での吸収が他の酸化物顔料に比べ少ない、つまり、紫外光領域で高い反射率を示し、フィルタパターンニングの際の光感度が低下することではなく、良好なパターンが得られる。リン酸基をもつ顔料が紫外光領域において高い反射率をもつ理由は明らかではないが、発明者らはリン酸基をもつ多くの顔料に於いて、同様の効果が得られることを見いだした。もちろん、上記リン酸基をもつ顔料は色が深く、可視光領域において十分な吸収力を有しており、表示特性に大きく影響する可視光領域におけるフィルタ特性も十分であることは言うまでもない。

【0034】なお、これまで述べてきたフィルタパターンには透明性が必要なため、上記顔料粒子の粒径は1 μm以下であることが重要である。また、それぞれのフィルタ層の透過率は、それぞれの発光色に対応した波長で高く、それ以外の波長領域で低くなるように設定するのは言うまでもない。

【0035】本発明の第2の実施の形態のパターン形成方法は、第1の実施の形態のフィルタ用顔料を上記感光液に分散したフィルタ用樹脂組成物の膜を形成し、露光マスクを用いて紫外線を露光し、現像してフィルタパターンを形成する方法で、フィルタ用顔料の紫外線吸収が少なくなるので、健全なフィルタパターンが高精度に得られる。

【0036】また、上記フィルタ用樹脂組成物の膜に上記感光液に蛍光体を分散した蛍光体組成物の膜を形成し、露光マスクを用いてフィルタ用樹脂組成物の膜側から露光し現像することにより、照射される紫外線がフィルタ用樹脂組成物の膜を通過しやすくなるので、フィルタと蛍光体を同時に露光・現像して、フィルタパターンと蛍光体パターンを同時に形成することができ、工程が少なくなり、歩留まり向上や低コスト化を実現できるとともに、健全なフィルタパターンと蛍光体パターンを高精度に得ることができるという効果がある。

【0037】本発明の第3の実施の形態のカラー陰極線管は、上記第2の実施の形態のパターン形成方法により、ブラックマトリックス形成後のフェイスプレート内面と蛍光体パターンとの間に、上記蛍光体パターンに対応したフィルタパターンを設け、その後通常のCRTの封着、排気工程を経て作製されたものである。

【0038】

【実施例】以下、実施例を示して発明をさら詳細に説明する。

【0039】実施例1. 上記一般式(1)において、M

=K、N=Coの場合の顔料である $KCoPO_4$ を用いた例を説明する。なお、本顔料は吸収力の大きな青色顔料である。もちろん、MおよびNに他の元素やx、yに他の値を用いた場合でも発色は変化するものの同様の効果が得られる。

【0040】フィルタ用樹脂組成物(顔料スラリー)を以下の手順で作製した。 $KCoPO_4$ 顔料粒子を、ポリカルボン酸アンモニウムを分散剤として0.1wt%のポリビニルアルコールを含む水溶液と混合する。固形分濃度は約10wt%に設定し、アルミナボールおよびミルボットを用いてボールミルを行い粉碎・分散する。この溶液から粗大粒子を除くため定性濾紙を用いて濾過する。

【0041】上記のような手順で作製した顔料スラリー中の $KCoPO_4$ の粒度分布を遠心式粒度分布測定装置にて測定したところ、平均粒径は0.9 μmであった。この顔料スラリー中にさらに感光剤として重クロム酸アンモニウム水溶液を加え、ブラックマトリックス形成後のフェイスプレート内面に注入し、フェイスプレートを回転して余分なスラリーを振り切り、膜厚約1.2 μmのフィルタ用樹脂組成物の一様膜を形成した。この膜厚は振り切りのスピードなどのプロセス条件や顔料スラリー中の固形分濃度、ポリビニルアルコール濃度・重合度といった顔料スラリー組成を調整することにより、制御することが可能である。次に、シャドウマスクを露光マスクとして、青色蛍光体が位置するパターン部分に水銀i線を照射し、現像して、青色フィルタパターンを形成した。この段階で形成された青色フィルタパターンを検査したところ、パターンの形成精度は良好であり、十分なフィルタ特性を有していた。

【0042】フィルタパターンを乾燥後に次工程である蛍光体組成物(PVA、重クロム酸アンモニウム水溶液に青色蛍光体として $ZnSiAg$ を分散したもの)を塗布し、上記と同様にして蛍光体パターンを作製した。CRTの封着、排気工程を経てカラー陰極線管を作製した。

【0043】図1に典型的な青色フィルタ用顔料である $CoO \cdot Al_2O_3$ と実施例で用いた $KCoPO_4$ の可視～紫外域における反射スペクトルを示す。明らかにリン酸基をもつ $KCoPO_4$ の方が365 nmにおいて高い反射率(83.1%)を有していることがわかる。 $KCoPO_4$ フィルタと $CoO \cdot Al_2O_3$ フィルタで多少のスペクトルに違いはあるものの、本質的に遷移金属であるCoの吸収ピーク位置を再現しており、どちらの顔料を用いた場合でも十分なフィルタ特性が得られることが確認できた。

【0044】実施例2. 実施例1と同様の顔料スラリーを用い、ブラックマトリックス形成後のフェイスプレート内面に注入し、フェイスプレートを回転して余分なスラリーを振り切り、フィルタ用樹脂組成物の一様膜を形

成した。次に、この上に実施例1と同様の蛍光体組成物の膜を形成し、フィルタ用樹脂組成物の膜側から露光・現像を行い、青色フィルタパターンと青色蛍光体パターンを同時に形成した。上記により、精度の向上した蛍光体パターンが形成され、また青色フィルタパターンも実施例1と同様パターンの形成精度は良好であった。

【0045】次に、実施例1と同様にCRTの封着、排気工程を経てカラー陰極線管を作製した。

【0046】実施例3。上記一般式(1)において、 $M = Li$ 、 $N = Co$ の場合である $LiCoPO_4$ を用いた例を説明する。なお、本顔料は淡色ピンク色を呈す。実施例1と同様の方法にて顔料スラリーを作製した。このスラリー中の $LiCoPO_4$ の粒度分布を同様の方法で測定したところ、平均粒径 $0.9\mu m$ であった。次に、このスラリーをブラックマトリックス形成後のフェイスプレート内面に注入し、フェイスプレートを回転して余分なスラリーを振り切り、膜厚約 $2.0\mu m$ のフィルタ用樹脂組成物の一様膜を形成した。

【0047】次にシャドウマスクを露光マスクとして、青色蛍光体と赤色蛍光体が位置するパターン部分に水銀i線を照射し、現像して、青色蛍光体パターンと赤色蛍光体パターン位置に、 $LiCoPO_4$ 顔料を用いたフィルタパターンを形成した。このフィルタパターンを検査したところ、パターンの形成精度は良好であり、十分なフィルタ特性を有していた。次に実施例1と同様に、蛍光体パターンを形成してカラー陰極線管を作製した。

【0048】実施例4。上記一般式(1)において、 $x = 1$ の場合である $Co_2(P_2O_7)_2$ を用いた例について説明する。なお、本顔料は濃紫色を呈す。実施例1と同様の方法にて顔料スラリーを作製した。この中の $Co_2(P_2O_7)_2$ の粒度分布を同様の方法で測定したところ、平均粒径 $0.6\mu m$ であった。次に、このスラリーをブラックマトリックス形成後のフェイスプレート内面に注入し、フェイスプレートを回転して余分なスラリーを振り切り、膜厚約 $1.5\mu m$ のフィルタ用樹脂組成物の一様膜を形成した。

【0049】次にシャドウマスクを露光マスクとして、赤色蛍光体が位置するパターン部分に水銀i線を照射し、現像して、赤色蛍光体パターン位置に、 $Co_2(P_2O_7)_2$ 顔料を用いたフィルタパターンを形成した。このフィルタパターンを検査したところ、パターンの形成精度は良好であり、十分なフィルタ特性を有していた。次に実施例1と同様に、蛍光体パターンを形成してカラー陰極線管を作製した。

【0050】上記実施例は、上記一般式(1)において、主としてNがCoの場合について例を挙げたが、他の遷移金属を用いた場合にも同様の効果が得られる。また、上記組成はガラス成分であるPを含むため、組成によっては不定形のアモルファスを形成する場合もあるが、水銀i線に対する吸収特性に差異はなく、同様の効

果が得られる。また、顔料スラリー組成として水を主成分とする分散溶媒の例を示したが、エタノールを主成分とする分散溶媒など、溶媒系の分散溶媒でも良い。また、分散剤としても上記に示した材料に限定されず、使用する顔料に適した他の分散剤を使用して良いことはいうまでもない。また、照射紫外線としては、水銀i線以外にも使用できるが、その波長に対応した顔料の紫外線領域での吸収(反射)特性を測定して用いることにより、同様の効果が得られる。

【0051】比較例1。フィルタ用顔料に典型的な青色フィルタ用顔料である $CoO \cdot Al_2O_3$ を用いたこと以外は実施例1と同様の条件にて、フィルタおよびカラー陰極線管を作製した。このフィルタパターン(ストライプパターン)を検査したところ、エッジ部が波打ち、フィルタパターンが剥離している部分も見受けられた。これは水銀i線が青色顔料 $CoO \cdot Al_2O_3$ に吸収されてしまったために、顔料スラリー中のバインダー成分の架橋反応が十分に進行せず、接着力が低下したために生じたものと考えられる。

【0052】比較例2。フィルタ用顔料に典型的な赤色フィルタ用顔料である Fe_2O_3 を用いたこと以外は実施例4と同様の条件にて、フィルタおよびカラー陰極線管を作製した。このフィルタパターン(ドットパターン)を検査したところ、多数の赤色フィルタ剥離が認められた。これは比較例1と同様、水銀i線が赤色顔料 Fe_2O_3 に吸収されてしまったために、接着力が低下し欠損部が生じたものと考えられる。

【0053】比較例3。比較例1、2の顔料を用いて、実施例2のようにフィルタパターンと蛍光体パターンを同時に形成しようとしたところ、フィルタ用樹脂組成物膜で紫外線が吸収されてしまうので、フィルタパターン、蛍光体パターンともに十分な付着力が得られず、パターン形成をすることができなかった。

【0054】

【発明の効果】本発明の第1のフィルタ用顔料は、樹脂成分と紫外線に感応して上記樹脂成分の重合を開始する感応成分とを含有した感光液に分散される顔料であって、上記紫外線の波長における反射率が50%以上のものであり、上記紫外線の吸収が少ないという効果がある。

【0055】本発明に係る第2のフィルタ用顔料は、上記第1のフィルタ用顔料において、紫外線の波長が365nmのもので、上記365nmの紫外線の吸収が少ないという効果がある。

【0056】本発明に係る第3のフィルタ用顔料は、上記第1または第2のフィルタ用顔料が、平均粒径が $1\mu m$ 以下のもので、透明性が得られるという効果がある。

【0057】本発明に係る第1のパターン形成方法は、樹脂成分と紫外線に感応して上記樹脂成分の重合を開始する感応成分とを含有した感光液に上記第1ないし第3

のいずれかのフィルタ用顔料を分散してなるフィルタ用樹脂組成物の膜を、露光マスクを用いて紫外線露光し現像して、フィルタパターンを形成する方法で健全なフィルタパターンが高精度に得られるという効果がある。

【0058】本発明に係る第2のパターン形成方法は、上記第1のパターン形成方法において、フィルタ用樹脂組成物の膜に、感光液に蛍光体を分散してなる蛍光体組成物の膜を形成し、フィルタ用樹脂組成物の膜側から露光マスクを用いて紫外線を露光し現像して、フィルタパターンと蛍光体パターンを同時に形成する方法で、健全なフィルタパターンと蛍光体パターンの形成が同時に行え、歩留まり向上や低コスト化にも寄与するという効果がある。

【0059】本発明に係る第1のカラー陰極線管は、上記第1または第2のパターン形成方法により、フィルタパターンを介して蛍光体パターンを、フェイスプレート*

*内面に設けてなるもので、表示性能に優れるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例のフィルタ用顔料と従来の顔料を比較して示す可視～紫外域における反射スペクトル図である。

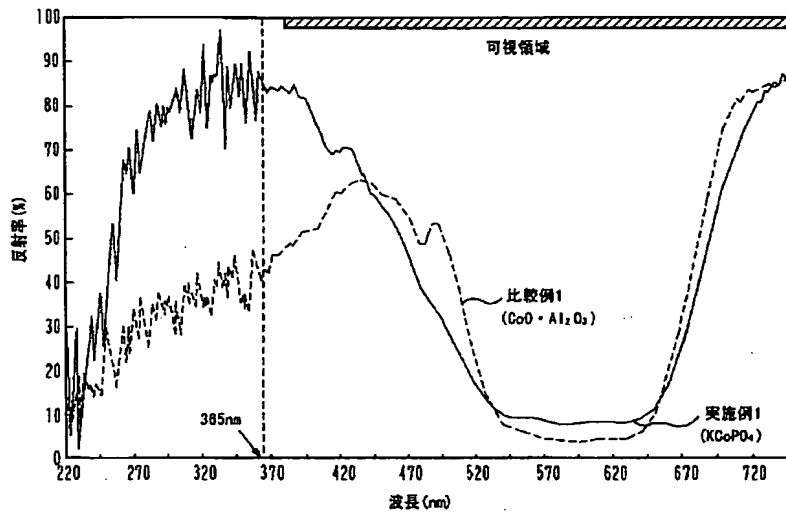
【図2】 従来のカラー陰極線管の蛍光面の構成を示す説明図である。

【図3】 従来のカラー陰極線管の蛍光面の構成を示す説明図である。

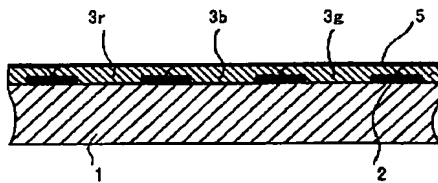
【符号の説明】

1 フェイスプレート、2 ブラックマトリックス、3 r 赤色蛍光体層、3 g 緑色蛍光体層、3 b 青色蛍光体層、4 r 赤色フィルタ層、4 g 緑色フィルタ層、4 b 青色フィルタ層、5 メタルバック。

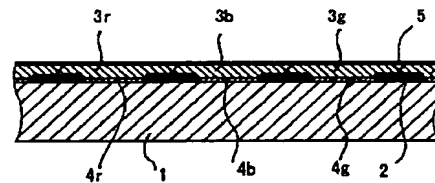
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 内川 英興
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

F ターム(参考) 2H048 BA45 BA47 BB02 BB10 BB14
BB41
4J037 AA08 AA14 AA25 CA15 CC15
DD05 DD19 EE08 EE12 EE24
EE28 EE43 FF02
5C028 HH03 HH07
5C032 EE03